

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 26.934

SERVICE

Classification internationale :

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



No 1.455.976

C 04 b

Compositions de ciment minéral contenant de la résine époxyde et de la pouzzolane.

M. JAMES HOWARD DONNELLY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 2 août 1965, à 16^h 16^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 12 septembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 43 du 21 octobre 1966.)

La présente invention concerne des compositions de ciment destinées à être utilisées dans la construction, le revêtement ou la remise en état du revêtement d'immeubles, de chaussées, de pistes d'atterrissage, de conduites d'eau, de canaux d'amenée, de ponts, de pieux en métal et en bois, de conduites en métal et en béton, de réservoirs industriels et de récipients et installations analogues.

La présente invention se propose notamment de fournir :

Des compositions de ciment minéral ayant plus de corps, une meilleure aptitude à l'écoulement et au traitement, de meilleures qualités cohérentes et une plus grande résistance mécanique;

Des produits en béton renforcés par des fibres de verre qui restent stables et robustes pendant une longue période d'utilisation;

Des compositions de ciment minéral qui conviennent particulièrement bien pour une application au pistolet pulvérisateur et qui présentent la faculté remarquable de s'accrocher aux surfaces verticales et de ne pas s'en détacher; cette dernière particularité a une grande importance lorsque les compositions sont utilisées dans l'une de leurs applications principales, comme le revêtement de murs et de plafonds.

On sait depuis longtemps qu'il est souhaitable d'utiliser des fibres de verre comme agrégats de renforcement pour le béton. Les produits en béton renforcés par des fibres de verre présentent une grande résistance mécanique, et il est possible de les utiliser utilement dans une grande diversité d'applications principales comme de minces plaques de construction légère, de minces chemises pour des canaux d'évacuation de déchet et des revêtements pour une canalisation en acier.

Jusqu'ici, il n'a pas été possible d'utiliser du béton renforcé par des fibres de verre dans les applications susmentionnées ainsi que dans d'autres, du fait que la teneur en ciment en béton attaque les fibres de verre au bout de très peu de temps en les dissolvant et en les

rendant inutiles comme agents de renforcement.

La présente invention élimine ces difficultés et permet l'application industrielle à une grande échelle du béton renforcé par des fibres de verre dans des structures qui sont robustes, stables et permanentes.

Suivant la présente invention, un ciment minéral contenant de la pouzzolane et une résine époxyde thermodurcissable sont combinés pour former des compositions qui peuvent être renforcées avec succès par des fibres de verre et qui peuvent être appliquées dans une large mesure telles quelles comme matières de construction ou comme revêtements ayant des avantages multiples et importants qui sont les suivants :

Premièrement, les compositions sont applicables comme revêtements sur diverses surfaces comprenant le bois, le contreplaqué, le métal, la maçonnerie, le plâtre, le stuc, et le béton soit vert, soit mûri ou durci.

Deuxièmement, les structures ainsi obtenues ont une résistance mécanique et conservent leur résistance pendant une longue période de temps.

Troisièmement, les compositions fournissent des surfaces qui ont une grande résistance à l'action des alcalis, des acides et autres réactifs chimiques ainsi qu'aux agents atmosphériques et agents de dégénération physique. Ceci a une grande importance pour des applications comme des réservoirs, des canalisations, des revêtements de réservoirs, des revêtements de canalisation, des canaux d'amenée, des planchers et des pieux ou pilotis, lorsque la composition appliquée est soumise à l'action d'agents chimiques. Cette qualité est également importante lorsqu'on utilise les compositions pour refaire le revêtement de pistes d'atterrissage (pour résister au carburant de moteurs à réaction), pour refaire le revêtement des chaussées (pour résister à l'essence, à l'huile, aux produits chimiques antigels, à l'effritement, et à l'action du gel et du dégel), et pour la construction de réservoirs, de barrages, de cales sèches, de canaux d'amenée et autres constructions (pour

conférer une résistance aux intempéries et à une détérioration physique).

Quatrièmement, la résine époxyde agit comme agent d'entraînement de l'air très efficace, et par suite, on peut préparer des compositions mûries ayant une quantité réglée d'air emprisonné sous forme de petites bulles uniformément réparties de dimension réglée. Elles sont entourées par des enveloppes du mélange du ciment minéral et de la résine époxyde. Elles favorisent, dans une large mesure, l'application des compositions non mûries, lorsqu'elles servent en fait d'agents lubrifiants, ce qui permet de pomper, de pulvériser, d'appliquer au pistolet, de couler, de verser, de centrifuger, de tasser, d'aplanir, d'appliquer à la truelle et de finir les compositions en réalisant une économie importante par rapport au béton classique, au stuc, au mortier, ou au plâtre. En outre, les bulles robustes, uniformément dispersées confèrent aux compositions une aptitude maximum au traitement en plus d'une résistance mécanique maximum pour un poids donné.

Cinquièmement, les compositions non mûries présentent des qualités de cohérence et d'adhérence supérieures. En d'autres termes, elles ne s'écoulent pas, mais restent plastiques pendant de longues périodes de temps. Par suite, elles sont facilement pompées lorsqu'elles sont pulvérisées à l'état mouillé et préalablement mélangées, ou lorsqu'elles sont appliquées à l'ajutage dans un mélange sec de Gumite. En outre, elles sont facilement travaillées lorsqu'elles sont appliquées à la truelle, tassées au moyen d'une tige, aplanies et finies. En outre, les pertes par rebondissement au cours d'une pulvérisation à l'état mouillé ou sec sont réduites, dans une large mesure, en économisant ainsi le travail et les matières.

Sixièmement, il est possible de transporter les compositions en vrac du lieu de mélange au lieu d'application sans risque d'un durcissement prématuré dans des mélangeurs de transport prévus sur les camions de transport du béton.

Septièmement, les objets terminés présentent une grande stabilité dimensionnelle, une grande résistance mécanique et une bonne adhérence. Pendant le durcissement, ils subissent sensiblement moins de rétrécissement que le béton ou mortier classique. En outre, ils sont plus souples, plus robustes et adhèrent mieux au métal de renforcement avec lequel ils sont utilisés ainsi qu'aux surfaces en béton et en maçonnerie auxquelles ils sont appliqués. En vieillissant, ils présentent également une résistance supérieure à la compression.

Huitièmement, les compositions décrites dans la présente demande permettent à des surfaces de renforcement métallique et des surfaces

métalliques avec lesquelles elles sont en contact de résister à la corrosion.

Neuvièmement, étant donné que les résines époxyde mûrissent dans des milieux alcalins, les compositions contenant du ciment minéral et une résine époxyde de la présente invention, non seulement tolèrent l'incorporation des ciments dits « à forte teneur en alcali », mais même les utilisent avantageusement, la résine époxyde bloquant ou entravant apparemment l'action de l'alcali, et empêchant une détérioration induite par l'alcali de l'objet en ciment durci pendant son utilisation. Ceci permet en fait l'application avantageuse des ciments à forte teneur en alcali dont le fabricant de ciment peut disposer à un prix sensiblement réduit et qui n'ont pas pu être utilisés jusqu'ici dans de nombreuses applications de construction.

Dixièmement, l'efficacité du processus d'hydratation du ciment est accrue en permettant de régler la durée de génération de la température interne pendant l'hydratation et du durcissement ou de la prise de la composition.

D'une façon générale, les constituants des compositions de la présente invention sont les suivants:

TABEAU I
Compositions d'ensachage et de colmatage

| | Parties en poids | |
|---|------------------|-----------|
| | Générales | Préférées |
| Ciment minéral comprenant de 5 à 100 % de pouzzolane activée | 1 à 300 | 10 à 150 |
| Résine époxyde thermodurcissable et agent de mûrisage pour cette dernière . | 1 à 200 | 3 à 100 |

TABEAU II
Compositions pour la construction

| | Parties en poids | |
|---|------------------|-----------|
| | Générales | Préférées |
| Ciment minéral contenant de 5 à 100 % de pouzzolane activée | 1 à 300 | 10 à 150 |
| Résine époxyde thermodurcissable et agent de mûrisage pour cette dernière . | 1 à 200 | 3 à 100 |
| Agrégat de béton (pour chaque partie en poids des poids combinés du ciment minéral et de la résine époxyde) | 0,1 à 20 | 0,1 à 10 |

Les ciments minéraux utilisés dans les compositions de la présente invention comprennent, en général, les ciments hydrauliques mouillables par l'eau comme le ciment de plâtre ordinaire, les ciments de plâtre à prise rapide et à prise lente, les ciments à forte teneur en alumine (par exemple le ciment « Lumnite »), le ciment « Portland », et en particulier la

pouzzolane activée.

Par définition (spécification du Génie de l'Armée des Etats-Unis d'Amérique pour la pouzzolane destinée à être utilisée dans du béton contenant du ciment « Portland » CRD-C-262-63, du 1^{er} mars 1963), la pouzzolane est une matière siliceuse ou siliceuse et alumineuse qui a, en soi, peu ou pas de valeur comme ciment, mais qui, sous une forme finement divisée et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à la température ambiante pour former des composés ayant des propriétés cimentaires. La « pouzzolane » activée, qui est l'expression que l'on utilise dans la présente demande, comprend de la pouzzolane contenant une certaine quantité d'hydroxyde de calcium ou autre agent de durcissement qui est suffisante pour conférer des propriétés cimentaires à la pouzzolane.

On peut utiliser des pouzzolanes à la fois naturelles et manufacturées. A titre d'exemples des pouzzolanes naturelles, on peut citer certaines des terres d'infusoires; des silex opalins et des schistes; des tufs volcaniques et des cendres volcaniques ou pumicites; de la « Celite » (une terre d'infusoires), et du schiste de Monterey.

A titre d'exemples des pouzzolanes manufacturées, on peut citer certains des schistes et argiles calcinés, et des cendres volantes, ces dernières étant le résidu finement divisé de la combustion de la houille broyée ou en poudre.

Du point de vue chimique, une pouzzolane typique a la composition suivante:

TABLEAU III

| | en poids |
|--|----------|
| | % |
| Bioxyde de silicium (SiO_2), plus oxyde d'aluminium (Al_2O_3), plus oxyde de fer (Fe_2O_3), pourcentage minimum | 70,0 |
| Oxyde de magnésium (MgO), pourcentage maximum | 5,0 |
| Anhydride sulfurique (SO_3), pourcentage maximum | 4,0 |
| Perte au feu, pourcentage maximum | 10,0 |
| Teneur en humidité, pourcentage maximum | 3,0 |
| Alcalis disponibles, pourcentage maximum | 1,5 |

Lorsqu'elles sont incluses dans les compositions de la présente invention en tant que totalité ou partie de leur teneur en ciment minéral, les pouzzolanes activées leur donnent du corps, leur confèrent une plus grande aptitude à l'écoulement et au traitement, améliorent leurs qualités de cohésion, augmentent leur résistance mécanique après vieillissement et leur confèrent l'aptitude de s'accrocher sur des surfaces verticales sans s'en détacher. En particulier, elles rendent les compositions inertes à l'égard des fibres de verre qui peuvent être, par conséquent, incorporées dans les agrégats ou l'élément de renforcement, ou y être utili-

sées comme telles.

Suivant une autre particularité importante de l'invention, on peut utiliser des ciments à haute teneur en alcali avec la résine époxyde, dans la préparation de certaines des compositions cimentaires qu'on va décrire ci-après.

L'expression « ciment à forte teneur en alcali » telle qu'on l'utilise dans la présente demande, signifie un ciment Portland contenant de 0,6 à 2,5 % en poids de sels alcalins de sodium et de potassium, exprimé en tant que Na_2O , comme déterminé par le processus de la méthode ASTM C 114-58T.

Lorsqu'on utilise des ciments à forte teneur en alcalis dans les compositions décrites par la présente demande, on obtient encore des produits de construction qui sont utiles, et qui ne subissent pas, dans une mesure fatale, la destruction qui se produit normalement dans des constructions en béton faites avec des ciments à forte teneur en alcali. Par un mécanisme inconnu, la résine époxyde, lorsqu'on l'utilise avec le ciment à forte teneur en alcali, empêche, dans une mesure importante ou même totalement, le craquelage sous forme de fissures minces, l'effritement et des effets analogues qui caractérisent habituellement l'application des ciments à forte teneur en alcali. En outre, le milieu alcalin fourni par le ciment est favorable au durcissement de la résine époxyde.

Par conséquent, on peut maintenant utiliser ces ciments dans des applications de construction dans lesquelles ils ne convenaient pas jusqu'ici. Ceci a évidemment une très grande importance, étant donné qu'ils sont disponibles en grande quantité, et le prix supplémentaire pour le fabricant pour la production des ciments à faible teneur en alcali est de 1 franc à 2,50 francs par unité de 159 litres. Par suite, on réalise une économie très importante.

Les compositions de l'invention peuvent être vendues et utilisées telles quelles sous forme de composés d'ensachage ou de colmatage (tableau I), ou sous forme de compositions destinées à la construction, comprenant une proportion importante d'un agrégat de béton ou d'une matière de renforcement (tableau II).

Comme exemples des agrégats de béton ou matières de renforcement que l'on peut utiliser avec le ciment minéral et la résine époxyde, on peut citer le sable, le gravier, la roche broyée, le laitier, les cendres volcaniques, de la roche argileuse éclatée, de l'argile, de l'argile éclatée, de la perlite, de la vermiculite, de la pierre ponce, des roches volcaniques, de la pâte de bois, des copeaux de bois, des planures de bois, de la sciure, du liège, de l'émeri, du trapp, des perles de verre, du verre pilé et des morceaux de résine phénolique mousse, de résine de polyester mousse, et autres résines mousses.

On peut même utiliser des agrégats dits

« réactifs » comme déterminé par la méthode ASTM C 227-58T, dans les compositions décrites dans la présente demande qui contiennent des ciments à forte teneur en alcali. Dans ce cas, la teneur en résine époxyde de la composition réduit sensiblement la réaction nuisible qui se produit normalement entre l'alcali contenu dans le ciment et l'agrégat réactif.

En particulier, on peut utiliser des fibres de verre comme matière de renforcement ou d'agrégat, étant donné qu'en présence de la pouzzolane, les fibres de verre ne sont pas attaquées par le ciment.

Egalement, le ciment est lié fermement aux fibres de verre, ce qui a été difficile ou impossible à obtenir jusqu'ici. De cette façon, on obtient un béton renforcé par des fibres de verre, qui n'est pas électrolysable et qui présente une grande résistance au choc et aux vibrations.

L'un quelconque des produits de fibres de verre du commerce convient à cet effet. Ces produits ne nécessitent pas de traitement spécial à l'exception d'une subdivision à la longueur voulue, par exemple une longueur comprise entre 12,5 et 50 mm, ou même plus, lorsqu'une résistance mécanique particulièrement grande est souhaitée. Si on le désire, on peut utiliser une toile de fibres de verre tissées comme base de construction.

Etant donné qu'une proportion quelconque des fibres de verre favorise le fait de conférer une résistance mécanique au produit, les fibres de verre peuvent constituer de 0,1 à 100 % en poids de l'agrégat des compositions contenant du ciment et de la résine époxyde.

On peut utiliser l'agrégat total dans les proportions couramment utilisées pour préparer des mélanges à diverses fins de construction, c'est-à-dire dans des « proportions destinées à la construction ». En général, on utilise de 0,1 à 20, de préférence de 1 à 10 parties en poids d'agrégat pour chaque partie en poids du composant total contenant le ciment et la résine époxyde des mélanges.

Les résines époxydes qui constituent un autre constituant principal des compositions décrites dans la présente demande, comprennent, d'une façon générale, les matières résineuses therm durcissables dont la structure moléculaire est caractérisée par la présence de groupes époxyde ou éthoxyline réactifs, servant de points terminaux pour la polymérisation linéaire. Ces résines résultent, en général, de la copolymérisation d'un monomère contenant un groupe époxyde, ou de groupes transformables en groupes époxyde, avec un monomère qui est caractérisé par la présence de groupes hydroxyle, comme un diphenol ou polyphenol, ou un dialcool ou un polyalcool.

Comme exemples de monomères fournissant

le groupe époxyde, on peut citer les épichlorhydrine, bioxyde de butadiène, éther diglycidyle, dichlorhydrine, et 1,2-dichloro-3-hydroxypropane.

Comme exemples de monomères fournissant des groupes hydroxyle, on peut citer les di- et tri-hydroxy phénols monocycliques, comprenant le résorcinol, l'hydroquinone, le pyrocatechol, la saligénine et le phloroglucinol; les polyalcools comprenant l'éthylène glycol, le 2,3-butane-diol, l'érythritol et le glycérol; et les polyhydroxy phénols et les phénols polycycliques comprenant le bisphénol A, le bisphénol F, le trihydroxy diphenyl diméthylméthane 4,4'-dihydroxy biphenyle, les bisphénols à chaîne longue, la dihydroxyl diphenyl sulfone et les résines du type novolaque.

Un exemple d'une résine époxyde qui convient particulièrement bien aux fins de la présente invention est le produit de condensation résineux therm durcissable de l'épichlorhydrine et du bisphénol A, ce dernier étant le produit réactionnel du phénol et de l'acétone, $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$. Un autre exemple est le produit de condensation résineux therm durcissable d'épichlorhydrine et de bisphénol F, $CH_2(C_6H_4OH)_2$. Un autre exemple encore est le produit de condensation résineux therm durcissable d'épichlorhydrine et de glycérol.

Des résines époxyde du type ci-dessus sont disponibles à partir de diverses sources du commerce et sous diverses formes, en partie suivant leur degré de polymérisation. Elles possèdent toutes la caractéristique de se condenser lorsqu'elles sont traitées par des matières catalytiques, ou plus correctement, par des agents de mûrissage de diverses catégories.

Dans la première catégorie, les agents de mûrissage comprennent la résine époxyde proprement dite, la liaison se produisant entre les groupes époxyde réactifs. Dans la seconde catégorie, les composés fournissant des groupes hydroxyle aromatique ou aliphatique constituent des agents de mûrissage. Ils peuvent être présents dans la chaîne proprement dite de la résine, ils peuvent être formés par l'ouverture des groupes époxyde pendant le mûrissage ou ils peuvent être introduits comme hydroxyles phénoliques sous forme de phénol, de bisphénol qui n'ont pas réagi, etc.

Dans une troisième catégorie, les agents de mûrissage comprennent les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques, aromatiques; les amides; ou divers acides organiques et anhydrides d'acides. Ils servent d'agents de mûrissage et de réification.

Des éléments particulièrement applicables de cette dernière catégorie sont l'acide oxalique, l'anhydride phtalique, l'anhydride maléique, le dianhydride pyromellitique, etc.

On peut appliquer, en outre, l'éthylène

diamine, la diéthylène-triamine, la triéthylène-tétramine, la tétraéthylène pentamine, la diéthylamino-propylamine, la métaphénylènediamine, la pipéridine, la diamino-diphénylsulfone, la menthane diamine, la dicyandiamide, l'anhydride dodécényl succinique, l'anhydride hexahydrophthalique, l'anhydride chloendique, et diverses résines d'urée, de mélamine, phénoliques et de polyamides avec lesquelles les résines époxyde peuvent être rétifées.

Les composés particulièrement intéressants comme agents de mûrissage sont les polymères de condensation du type polyamide d'une huile végétale dimérisée ou trimérisée, d'acides gras non saturés, et de polyamines arylques ou alkylques « Versamids ». Ces produits présentent des poids moléculaires s'élevant jusqu'à 10 000, et des points de fusion allant jusqu'à 190 °C. Bien qu'ils soient classés comme étant des polyamides, ils contiennent des groupes amine libres qui servent à la fonction catalytique voulue.

Les agents de mûrissage sont utilisés en une quantité variable suivant la quantité voulue pour effectuer le degré voulu de rétification et de liaison ou de durcissement de la résine époxyde en un temps de prise donné. Il est habituellement souhaitable d'utiliser la quantité stœchiométrique au moins de l'agent de mûrissage. Lorsqu'on fait mûrir une résine d'épichlorhydrine et de bisphénol A avec une polyamide « Versamid », le rapport de la résine à la polyamide doit être compris entre 1:2 et 2:1 parties en poids.

Pour appliquer les compositions de l'invention, il est nécessaire de les mélanger avec un liquide aqueux comprenant de l'eau, ou une solution aqueuse d'un composé minéral ou d'un liquide organique approprié. Le liquide aqueux joue trois rôles importants. Premièrement, il hydrate le ciment minéral en dégageant de la chaleur et en assurant la prise du ciment et le mûrissage de la résine. Deuxièmement, il favorise la dispersion de la résine dans l'ensemble de la composition terminée. Troisièmement, il lubrifie le mélange et y confère le degré voulu d'aptitude au traitement, de plasticité, de cohérence et de résistance à la séparation. Ces dernières fonctions nécessitent une plus grande quantité d'eau que celle qui se combine chimiquement avec le ciment. Ainsi, la quantité utilisée peut être caractérisée comme étant une quantité suffisante pour hydrater le ciment, lubrifier la composition et disperser la résine époxyde.

Dans une composition typique, l'eau d'hydratation est la quantité définie par « U.S.A. Portland Cement Association » comme étant la quantité nécessaire pour hydrater entièrement le ciment particulier utilisé. En outre, on doit utiliser une quantité d'eau supplémentaire

pour disperser la résine et lubrifier le mélange. La quantité totale d'eau utilisée contenue dans un mélange typique est ainsi comprise entre 24,99 et 99,96 litres pour 100 kg de ciment.

Bien que le liquide aqueux puisse disperser la résine en la dissolvant d'abord, puis en servant de milieu pour la transporter dans l'ensemble de la structure de la composition, il joue normalement ce rôle en émulsionnant la résine. Par conséquent, il est habituellement souhaitable d'incorporer dans le système de la résine et de l'agent de mûrissage une proportion efficace d'un agent émulsionnant approprié. On peut utiliser une grande diversité d'agents émulsionnants classiques dans ce but en les utilisant avec ou sans agent anti-mousse, suivant les besoins, pour fournir une émulsion ayant les propriétés voulues.

Comme agents de dispersion spéciaux, qui servent également d'agents de gélification pour le ciment, on peut incorporer une proportion importante de colle protéinique ou gélatine, d'alcool polyvinylique, de méthyl cellulose, ou de carboxyméthyl cellulose.

Telle qu'on l'utilise dans la présente demande, l'expression « colle protéinique ou gélatine » est destinée à englober les divers colloïdes de protéine organique, en particulier ceux dérivant de sources animales comme la peau, le sang, les os et les déchets de poisson.

Par « alcool polyvinylique », on désigne le produit polymère ayant pour formule générale $(CH_2CHOH)_n$, produit qui peut être soit partiellement acétylé, par exemple acétylé dans une mesure de 2 à 30 %, soit entièrement hydrolysé.

Par « méthyl cellulose », on désigne l'éther méthylque de cellulose du commerce soluble dans l'eau.

On peut ajouter l'agent de dispersion ou de gélification dans l'un des divers stades de la préparation des compositions. Ainsi, on peut l'ajouter pendant le broyage du clinker de ciment, broyage qui le disperse uniformément dans l'ensemble du ciment. Selon une variante, on peut le mélanger à sec avec le ciment ou l'agrégat, ou on peut l'agiter dans l'agent de mûrissage, ou le dissoudre dans l'eau avant de mixtionner ces composants respectifs avec les autres constituants de la composition.

Lorsqu'on l'utilise, l'agent de dispersion réalise une fonction d'entraînement d'air, en renforçant les propriétés d'entraînement d'air de la résine époxyde. Ceci a une grande importance dans la préparation des compositions ayant une forte teneur en air, par exemple jusqu'à 60 % en volume d'air sous la forme de petites bulles individuelles.

En outre, l'agent émulsionnant permet aux compositions de s'écouler plus facilement et leur confère une résistance supérieure à la trac-

tion et à la compression. On pense que ceci est dû à la création par la résine époxyde et par l'agent d'une enveloppe matérielle qui entoure chaque bulle d'air individuelle. Ceci conduit à la production d'un objet plus robuste que celui obtenu lorsque le produit contient simplement les vides qui sont caractéristiques d'un mélange de béton classique soufflé à l'air.

Au cours de leur utilisation comme agents de gélification, l'alcool polyvinylique et la méthyl cellulose et autres matières augmentent la consistance du béton à l'état non durci et augmentent la cohérence et la résistance mécanique du béton durci.

Ainsi, une formule de mélange particulière typique de la composition décrite dans la présente demande est la suivante:

| | Parties en poids |
|---|---------------------|
| Ciment Portland à l'état non durci .. | 1 |
| Pouzzolane | 0,5 à 1 |
| Agrégat de béton | 1 à 8 |
| Produit de condensation résineux thermodurcissable d'épichlorhydrine et de bisphénol A, et son agent de mûrissage | 0,002 à 27 |
| Eau | 0,25 à 1 |

Une composition typique dans laquelle on utilise des fibres de verre comme composant est la suivante:

| | Parties en poids |
|---|---------------------|
| Ciment Portland à l'état non durci .. | 1 |
| Pouzzolane | 0,5 à 1 |
| Fibres de verre | 0,1 à 20 |
| Produit de condensation résineux thermodurcissable d'épichlorhydrine et de bisphénol A, et son agent de mûrissage | 0,002 à 27 |
| Eau | 0,25 à 1 |

Une composition typique de l'invention, dans laquelle on utilise un agent émulsionnant est la suivante:

| | Parties en poids |
|---|---------------------|
| Ciment Portland à l'état non durci .. | 1 |
| Agrégat de béton | 1 à 8 |
| Produit de condensation résineux thermodurcissable d'épichlorhydrine et de bisphénol A, et son agent de mûrissage | 0,002 à 27 |
| Colle animale, gélatine, alcool polyvinylique au méthyl cellulose | 0,001 à 0,200 |
| Eau | 0,25 à 1 |

Bien qu'on puisse avoir recours à divers processus de mélange pour préparer les compositions de l'invention, un processus de mélange généralement approprié est le suivant: premièrement, on mélange l'agent émulsionnant avec l'agent de mûrissage ou avec la résine époxyde. On mélange ensuite l'agent de mûrissage, avec

ou sans agent émulsionnant, avec la résine époxyde, jusqu'à ce que le mélange commence à se réchauffer. Ceci peut nécessiter de une à dix minutes. On ajoute ensuite l'eau émulsionnante, sur quoi l'interaction entre la résine et l'agent de mûrissage entre la résine et l'agent de mûrissage est empêchée. On poursuit rapidement le mélange jusqu'à ce qu'il se forme une émulsion qui contient l'air sous la forme de petites bulles uniformes.

On ajoute ensuite le mélange activé ainsi obtenu de la résine époxyde, de l'eau, de l'agent de mûrissage et de l'agent émulsionnant au mélange de béton, comprenant le ciment, l'agrégat et l'eau supplémentaire ajoutée en une quantité suffisante pour lubrifier le mélange et hydrater le ciment. On peut malaxer ce mélange dans des mélangeurs classiques pour béton et mortier sur le lieu de travail ou dans des mélangeurs classiques portés par des camions de transport de béton.

Dès que l'émulsion de la résine a été intimement mélangée avec le mélange de ciment, on peut appliquer la composition aérée ainsi obtenue par la technique choisie. Ainsi, on peut l'appliquer en la versant dans des moules ou dans une masse de béton. On peut également l'utiliser pour fabriquer une conduite en béton en centrifugeant, coulant ou pulvérisant du béton, ou en pulvérisant ou centrifugeant du mortier.

En outre, on peut l'appliquer sous forme d'un revêtement ou d'un enduit à une conduite métallique en centrifugeant, coulant ou pulvérisant un mélange du type béton à l'intérieur ou à l'extérieur de la conduite ou en centrifugeant ou en pulvérisant un mélange du type mortier à l'intérieur et/ou en pulvérisant un enduit du type mortier à l'extérieur de la conduite.

Pour pomper et pulvériser un béton ou mortier préalablement mélangé, soit par le procédé au mouillé, soit par la méthode de Gunite utilisant un mélange sec, on peut injecter les mélanges dans l'ajutage au lieu de l'eau de mélange, ou avec cette dernière.

On peut appliquer encore les compositions à la fabrication de piliers en béton, en bois, ou en acier, et en utilisant une méthode de coulée en forme, une application au pistolet, ou un processus de pulvérisation basé soit sur une méthode d'application au mouillé d'un mélange préalable, soit sur une méthode de Gunite appliquant un mélange sec.

On peut également les utiliser pour la remise en état d'un revêtement de piliers en acier, en bois, ou en béton, en projetant au pistolet ou en pulvérisant des mélanges humides préalablement mélangés ou des mélanges de Gunite mélangés à sec.

Des applications particulières comprennent

leur utilisation comme enduits au moyen de pompes classiques à coulis, à mortier, à plâtre et à béton, ainsi qu'avec des pistolets de Gunité pour mélanges à sec, pour ignifuger des surfaces en bois, en contreplaqué, ou en acier. On peut également les utiliser pour enduire des récipients industriels, des barrages et des canaux d'amenée en béton, des piliers et des conduites en béton, des conduites métalliques, des planchers et des parois, des intérieurs de wagons de chemin de fer, les extérieurs de bâtiments, les surfaces de pistes d'atterrissage et les ponts de porte-avions ou autres bateaux. Elles conviennent aussi particulièrement bien pour enduire des réservoirs et des récipients destinés à être utilisés pour emmagasiner les produits chimiques qui, autrement, subissent une corrosion sévère.

On peut appliquer l'enduit jusqu'à une profondeur proportionnée avec l'application finale envisagée. Cette épaisseur peut être comprise entre une fraction de centimètre et 30 ou 45 cm. En raison de sa stabilité, on peut utiliser en général un revêtement étonnamment mince, ce qui se traduit par une diminution du poids et une économie de la matière appliquée.

Après l'application, les constituants de la composition réagissent de la façon décrite plus haut pour assurer sa prise à une vitesse réglée et uniforme. Ainsi, l'hydratation exothermique du ciment minéral fournit un lent dégagement de chaleur qui favorise le durcissement de la résine époxyde. Cependant, la teneur en eau de la composition ralentit la vitesse de durcissement de la résine dans une mesure telle, qu'il se produit uniformément, en permettant l'application du revêtement, pendant une longue période de temps commode et à l'épaisseur voulue. Egalement, la durée de magasinage du mélange de pulvérisation est prolongée jusqu'à plusieurs heures, en facilitant encore son application. Par suite, on obtient des revêtements et des pièces coulées uniformes ayant une grande résistance mécanique et une grande cohérence, comme l'indiquent les exemples suivants:

Exemple 1. — Cet exemple décrit la préparation et l'application des compositions de ciment minéral décrites dans la présente demande et contenant de la résine époxyde, de la pouzzolane et des fibres de verre.

On prépare les mélanges suivants:

(Voir tableau, colonne ci-contre.)

On mélange les ingrédients ci-dessus pour former une bouillie. On ajoute les fibres de verre. On ajoute l'eau pour obtenir un mélange pouvant être travaillé.

On prépare des briques à partir des mélanges ci-dessus. On soumet les briques au bout de deux mois à des essais de résistance à la compression suivant une méthode ASTM, et on obtient les résultats suivants:

| | Grammes |
|---|---------|
| <i>Mélange témoin :</i> | |
| Ciment (totalité des alcalis en tant que $\text{Na}_2\text{O} = 0,54\%$) | 1 700 |
| Eau | 565 |
| Fibres de verre (12,5 mm) | 40 |
| <i>Mélange d'essai :</i> | |
| Résine époxyde (Shell 828) } Catalyseur (Versamid 125) } préalablement | 89 |
| Pouzzolane (Schiste de Ventura) | 97 |
| Ciment (totalité des alcalis en tant que $\text{Na}_2\text{O} = 0,54\%$) | 217 |
| Fibres de verre (12,5 mm) | 900 |
| Alcool polyvinylique | 40 |
| | 4,7 |

Mélange témoin (ciment-fibres de verre) 26 kg/cm²

Mélange d'essai (ciment-fibres de verre-résine époxyde) 51,8 kg/cm²

Exemple 2. — Cet exemple illustre l'application d'un ciment Portland à forte teneur en alcali aux compositions décrites dans la présente demande.

Le ciment utilisé présente une teneur en sels alcalins de sodium et de potassium de 1,4 % en poids, calculé en tant que Na_2O . On l'incorpore dans la composition suivante:

| | Parties en poids | |
|---|---------------------|--------|
| | Composition d'essai | Témoin |
| Ciment | 1 820 | 1 820 |
| Agrégat de verre Pyrex broyé | 5 450 | 5 450 |
| <i>Mélange A :</i> | | |
| Eau | 1 000 | 1 000 |
| Colle protéinique | 18 | |
| <i>Mélange B :</i> | | |
| Résine époxyde (épichlorhydrine-bisphénol A) | 73 | |
| Polyamide comme agent de mûrissage (Versamid) ... | 44 | |

On mélange d'abord le ciment et l'agrégat de verre broyé intimement dans un mélangeur à mortier. On prépare ensuite le mélange A en dissolvant la colle dans de l'eau chaude, en ajoutant l'agent de mûrissage et en agitant.

On prépare le mélange B en mélangeant intimement la résine époxyde avec l'agent de mûrissage.

On ajoute les mélanges A et B au mélange malaxé de ciment et d'agrégat, et on agite vigoureusement le produit ainsi obtenu. On le coule alors sous forme de barres que l'on fait mûrir pendant vingt-quatre heures.

On prépare également un mélange témoin présentant la composition indiquée. On mélange intimement les composants du mélange témoin, et on coule le mélange ainsi obtenu sous forme de barres que l'on fait également mûrir pendant vingt-quatre heures.

On essaie ensuite les deux échantillons suivant l'essai d'agrégat activé conforme à la norme ASTM C-227-58T. Pour effectuer cet essai, on

mesure la longueur de la barre après mûrissage pendant un jour, et de nouveau, après mûrissage pendant quatorze jours, et on enregistre l'augmentation de la longueur. Dans le cas de la composition de l'invention, l'augmentation est de 0,00911 cm/cm. Dans le cas du témoin, l'augmentation est de 0,01675 cm/cm, ce qui correspond à 84 % de plus que dans le cas de la composition de l'invention.

Exemple 3. — Cet exemple illustre l'effet avantageux de l'incorporation de la pouzzolane avec un ciment Portland à forte teneur en alcali dans les compositions de l'invention.

On répète les opérations du processus de l'exemple 2, excepté qu'on incorpore dans le mélange 454 g (25 %) de pouzzolane.

On coule le mélange ainsi obtenu sous forme de barres que l'on soumet ensuite à l'essai d'agréat activé décrit plus haut. Dans ce cas, la dilatation des barres d'essai n'est que de 0,00765 cm/cm. En comparaison du témoin de l'exemple 2, on remarque l'augmentation de 100 % de la dilatation de l'échantillon témoin (exempt de résine époxyde et de pouzzolane) par rapport à l'échantillon d'essai (contenant de la résine époxyde et de la pouzzolane).

Exemple 4. — Cet exemple illustre l'application d'une résine époxyde d'épichlorhydrine et de glycérol, utilisée avec de la pouzzolane et du ciment Portland dans les compositions décrites dans la présente demande.

On utilise la composition suivante:

| | kg |
|--|----|
| Résine époxyde (épichlorhydrine-glycérol) et une polyamide comme agent de mûrissage (Versamid) | 9 |
| Ciment Portland | 9 |
| Agrégat de sable | 29 |
| Pouzzolane | 1 |

On mélange les matières ci-dessus, et on coule le mélange ainsi obtenu dans des moules et le pulvérise sur des surfaces de construction verticales. Dans chaque cas, on remarque que le produit durci est uniforme, tenace, résistant du point de vue chimique, et dans le cas des applications pulvérisées, il adhère fermement à la couche de base.

Exemple 5. — Cet exemple décrit les compositions de l'invention contenant du ciment Portland, de la pouzzolane, de la résine époxyde et une colle animale.

On utilise la composition suivante d'un mélange de mortier:

(Voir tableau, colonne ci-contre.)

Le ciment contient 72 % de clinker du type 1 « à forte teneur en alcali », 3 % de gypse, 24 % de pouzzolane, et 1 % d'une colle provenant d'une peau d'animal, tous ces composants étant broyés ensemble.

On mélange d'abord la pouzzolane avec la

| | kg |
|--|----|
| Résine époxyde (épichlorhydrine-bisphénol A) et un agent de mûrissage (Versamid) | 9 |
| Ciment Portland | 9 |
| Agrégat de sable | 29 |
| Pouzzolane | 1 |

résine époxyde dans un mélangeur du type à plâtre. On mélange ensuite le mélange de pouzzolane et de résine époxyde avec l'agent de mûrissage, ce dernier étant utilisé en une quantité légèrement supérieure à un tiers du poids de la résine époxyde.

Ensuite, on mélange 4,5 kg d'eau dans le système contenant la résine, la pouzzolane et l'agent de mûrissage. On ajoute suffisamment d'eau au système sec comprenant le ciment et l'agréat pour permettre de le travailler et pour hydrater le ciment. On mélange ensuite les deux systèmes dans un mélangeur à plâtre.

On répète à deux reprises supplémentaires les opérations du processus ci-dessus, en mélangeant ensemble les ingrédients, comme voulu, pour former au total trois compositions ayant les rapports respectifs de la résine époxyde au ciment de 1:1, de 2:1 et de 4:1.

On applique ces trois compositions comme revêtement à une conduite classique en béton que l'on découpe ensuite en segments arqués dont les extrémités sont obstruées pour former des réservoirs dans lesquels on verse de l'acide sulfurique à 10 %. On utilise un segment d'essai non chemisé comme témoin. Au bout de cinq semaines, on observe les échantillons quant à la corrosion. L'échantillon témoin est fortement écaillé et corrodé. Les échantillons revêtus de résine époxyde et de ciment sont relativement peu affectés, excepté dans les zones localisées où des défauts du revêtement ont permis à l'acide sulfurique d'accéder à la base en béton classique se trouvant au-dessous.

Au cours des processus ci-dessus, on a observé visuellement les échantillons pour déterminer leur rétrécissement. On a observé un rétrécissement du témoin en béton classique. Aucun rétrécissement visible ne s'est produit dans les échantillons contenant la résine époxyde et le ciment.

Exemple 6. — Cet exemple illustre une composition de l'invention qui est particulièrement utile comme mélange de béton et son application à la fabrication d'une conduite en béton coulé par centrifugation.

La composition utilisée est la suivante:

(Voir tableau, page 9.)

On prépare le mélange A dans un mélangeur à béton classique.

On prépare le mélange B sous forme d'émulsion, et on le combine avec le mélange A dans le mélangeur.

On coule ensuite la composition ainsi obtenue

| | kg |
|---|--------|
| Mélange A : | |
| Ciment Portland contenant 20 % en poids de pouzzolane | 564 |
| Sable | 1 133 |
| Gravier | 1 950 |
| Eau | 277 |
| Mélange B : | |
| Résine époxyde (épichlorhydrine-bisphénol A) | 176,80 |
| Polyamide, agent de mûrissement | 91,2 |
| Eau | 192 |

par centrifugation sous forme d'une conduite contenant un mélange de résine époxyde et de béton, que l'on fait durcir dans une chambre à vapeur d'eau pendant vingt-quatre heures et que l'on sort pour la sécher. Au bout de trois jours, on prélève des échantillons que l'on soumet à l'essai de résistance à la compression suivant la méthode ASTM. La résistance moyenne à la compression des échantillons est supérieure à 350 kg/cm². En outre, la conduite est caractérisée par la même résistance aux acides que les échantillons de conduites de l'exemple 5, préparés à partir d'une compo-

sition d'enduisage ou d'un mélange de mortier.

Exemple 7. — Cet exemple illustre l'action protectrice de la résine époxyde et de la pouzzolane pour empêcher l'attaque chimique du ciment sur les fibres de verre utilisées comme agrégat de ciment.

On prépare en suivant le processus décrit dans l'exemple 1 des échantillons témoins contenant du ciment Portland et un agrégat de fibres de verre, et des échantillons d'essai contenant du ciment Portland, un agrégat de fibres de verre, de la résine époxyde et de la pouzzolane. Après avoir fait mûrir les échantillons, on les essaie quant à la résistance à la flexion en utilisant la méthode ASTM D790-59T.

Egalement, pour vérifier la détérioration des fibres composantes du ciment, on enlève une certaine quantité des fibres des échantillons et les traite au moyen d'une solution à 0,1 % de « Rhodamine B » dans le méthanol, afin d'accroître tout vide provoqué par corrosion qui pourrait exister sur la surface des fibres, par suite d'une attaque par un alcali. On observe ensuite les fibres au microscope.

| Echantillon | Résistance à la flexion | Distance de déplacement de la charge avant rupture | Attaque du verre |
|--|-------------------------|--|--|
| | kg/cm ² | microns | |
| Echantillon témoin n° 1 (ciment à faible teneur en alcali, 0,54 % de Na ₂ O) | 53,935 | 150 | Importante, on n'a pas pu trouver de verre |
| Echantillon d'essai n° 1 (ciment à faible teneur en alcali, 0,54 % de Na ₂ O) | 83,923 | 850 | Néant |
| Echantillon témoin n° 2 (ciment à forte teneur en alcali, 1,13 % de Na ₂ O) | 38,367 | 425 | Importante, on n'a pas pu trouver de verre |
| Echantillon d'essai n° 2 (ciment à forte teneur en alcali, 1,13 % de Na ₂ O) | 83,748 | 1 650 | Néant |

Exemple 8. — Cet exemple illustre la composition de l'invention contenant de l'alcool polyvinyle comme agent de gélification.

On utilise un mélange contenant de l'alcool polyvinyle, de la résine époxyde, du « Versamid » comme catalyseur, de la pouzzolane (schiste bitumeux calciné de Ventura, « Pouzzolane airox »), du ciment et de l'eau. Le mélange de la résine époxyde est le suivant:

| Mélange de résine | kg |
|-------------------------|-------|
| Résine époxyde | 180,0 |
| Eau | 438,0 |
| Pouzzolane | 252,0 |
| Alcool polyvinyle | 5,4 |

On utilise le mélange de résine avec le ciment Portland à des rapports de mélange du ciment avec la résine de 8:1 à 16:1.

Les avantages de l'incorporation de l'alcool polyvinyle dans les mélanges ci-dessus, tels qu'on les observe en examinant les échantillons d'essai, résident dans le fait qu'en plus d'amé-

liorer les propriétés de résistance à l'affaiblissement et de résistance mécanique, il se comporte comme un colloïde protecteur, et confère au mélange de ciment la faculté de tolérer des concentrations importantes d'électrolytes, en particulier d'acides. Il améliore les propriétés émulsionnantes dans des milieux à la fois acides et alcalins. En outre, il améliore les qualités de cohérence et de gélification des mélanges.

Ainsi, on voit que grâce à la présente invention, le demandeur fournit une composition contenant un ciment et une résine époxyde, qui a une grande résistance mécanique, qui est uniforme et qui peut être appliquée dans un grand nombre de domaines, dans une diversité d'installations industrielles. Etant donné qu'elle peut être appliquée sous forme d'une émulsion, elle est auto-lubrifiante et s'écoule facilement dans les tuyaux souples et les pistolets avec lesquels elle peut être appliquée, sans action abrasive.

Après son application, elle peut être traitée à la truelle pour obtenir une surface lisse. En raison de sa résistance mécanique, elle peut être utilisée en des couches relativement minces, ce qui réduit sensiblement le prix. A cause de son adhérence inhabituelle aux matériaux de base, il est inutile d'entourer ces matériaux de fils métalliques ou de matières de renforcement de béton, ce qui permet ainsi de réaliser des économies supplémentaires. En outre, sa vie en service est très longue, étant donné qu'elle résiste aux produits chimiques, aux solvants, à l'huile et à la graisse, aux agents atmosphériques et à l'eau de mer.

En outre, la composition peut être adaptée pour être utilisée avec des agrégats de fibres de verre pour former des produits renforcés robustes, dans lesquels les fibres de verre ne sont pas attaquées par le ciment de la composition, mais restent d'une façon permanente sous forme d'un constituant de renforcement durable et robuste.

RÉSUMÉ

Composition de ciment minéral, caractérisée par les points suivants séparément ou en combinaisons:

1° Elle comprend un ciment minéral, une pouzzolane, une résine époxyde thermodurcissable et un agent de mûrissage pour ladite résine;

2° Elle contient de 1 à 300 parties en poids de ciment minéral, comprenant de 5 à 100 % en poids de pouzzolane, et de 1 à 200 parties en poids d'une résine époxyde thermodurcissable et d'un agent de mûrissage pour celle-ci;

3° On utilise le ciment minéral dans une proportion comprise entre 10 et 150 parties en poids et on utilise la résine époxyde et l'agent de mûrissage en une quantité combinée com-

prise entre 3 et 100 parties en poids;

4° Le ciment minéral ne contenant pas de pouzzolane est le ciment Portland;

5° Le ciment minéral ne contenant pas de pouzzolane est un ciment de gypse;

6° La pouzzolane du ciment minéral est une terre d'infusoires, ou un schiste de Monterey;

7° Le ciment ne contenant pas de pouzzolane est un ciment à forte teneur en alcali présentant une teneur en alcali comprise entre 0,6 et 2,5 % en poids, exprimé en tant que Na_2O ;

8° La résine époxyde est un produit de condensation résineux d'épichlorhydrine et de glycérol ou d'épichlorhydrine et de diméthyl-di-para-hydroxy-phényl méthane;

9° Ladite composition comprend de 0,1 à 30 %, par rapport au poids du ciment, d'au moins un agent de gélification comprenant une colle animale, de la gélatine, la méthyl cellulose, la carboxyméthyl cellulose et l'alcool polyvinyle;

10° Elle contient de 0,1 à 20 parties en poids, pour chaque partie en poids des poids combinés du ciment minéral et de la résine époxyde, plus l'agent de mûrissage, d'un agrégat de béton;

11° Elle contient de 0,1 à 20 parties en poids de fibres de verre, pour chaque partie en poids des poids combinés du ciment minéral et de la résine époxyde, plus l'agent de mûrissage;

12° Elle contient de 0,1 à 10 parties en poids d'agrégat de béton pour chaque partie en poids des poids combinés du ciment minéral et de la résine époxyde plus l'agent de mûrissage;

13° L'agrégat de béton est constitué par des fibres de verre.

JAMES HOWARD DONNELLY

Par procuration :

SIMONNOT & RINUY

FRENCH REPUBLIC

PATENT

MINISTRY OF INDUSTRY

Report no. 26 934

No. 1 455 976

INDUSTRIAL PROPERTY
DEPARTMENT

International classification:

C 04 b

Inorganic cement compositions containing epoxy resin and pozzolana

Mr. James Howard Donnelly resident in the United States of America

Filed on 2 August 1965, at 16.16 h, in Paris

Granted by decision of 12 September 1966

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, no. 43 of 21 October 1966)

The present invention relates to cement compositions for use in the construction industry and in the coating or the renovation of the coating of buildings, roadways, runways, water mains, feeding pipes, bridges, metal and wooden posts, metal and concrete conduits, industrial tanks and containers, and similar installations.

The present invention is aimed more particularly at providing:

Inorganic cement compositions having more consistency, better flowability and treatability, improved cohesion properties and greater mechanical strength;

Concrete products reinforced by glass fibres that remain stable and strong over a long period of use;

Inorganic cement compositions which are particularly well suited to application with a spray gun and which possess the noteworthy property of sticking to vertical surfaces and not becoming detached from them; said last special feature has great importance when the compositions are used for one of their main applications, such as the coating of walls and ceilings.

It has been known for a long time that it is desirable to use glass fibres as reinforcement aggregates for concrete. Concrete products reinforced by glass fibres exhibit high mechanical strength, and it is possible to use them usefully in a wide variety of main applications such as thin, light-weight construction panels, thin linings for waste discharge channels, and coatings for a steel pipe.

It has not been possible, to date, to use concrete reinforced by glass fibres both in the above-mentioned and other applications, due to the fact that the cement contained in the concrete attacks the glass fibres after a very short time, dissolving them and rendering them useless as reinforcement agents.

The present invention overcomes these difficulties and permits the industrial application on a large scale of concrete reinforced by glass fibres in structures which are strong, stable and permanent.

According to the present invention, an inorganic cement containing some pozzolana and a thermosetting epoxy resin are combined to form compositions that can be reinforced successfully by glass fibres and that can be applied on a large scale in this form as construction materials or as coatings having multiple and important advantages such as the following:

Firstly, the compositions can be used as coatings on various surfaces including wood, plywood, metal, masonry, plaster, stucco, and concrete whether green or matured or hardened.

Secondly, the structures thus obtained have a mechanical strength and retain their strength over a long period of time.

Thirdly, the compositions provide surfaces that have a high resistance to the action of alkalis, acids and other chemical reagents, as well as to atmospheric agents and agents of physical degeneration. This has great importance for applications such as tanks, pipes, tank coatings, pipe coatings, feeding channels, floors and posts or piles, when the composition applied is subjected to the action of chemical agents. This quality is also important when the compositions are used to renew the coatings of runways (in order to resist the fuel of jet engines), to renew the coatings of roadways (in order to resist petrol, oil, chemical antifreeze agents, crumbling, and the action of frost and thaw), and for the construction of tanks, dams, dry docks, feeding channels and other constructions (in order to confer a resistance to weather and to physical deterioration).

Fourthly, the epoxy resin acts as a highly effective air entraining agent, and consequently it is possible to prepare matured compositions having a controlled quantity of imprisoned air in the form of small, uniformly distributed bubbles of controlled size. The latter are surrounded by envelopes of the mixture of the inorganic cement and the epoxy resin. They promote, to a

large extent, the application of the non-matured compositions, where they serve in fact as lubricating agents, which enables the compositions to be pumped, sprayed, applied by gun, cast, poured, centrifuged, compacted, levelled, applied with a trowel and finished with the making of a considerable saving compared with traditional concrete, or with stucco, mortar or plaster. In addition, the strong, uniformly distributed bubbles confer on the compositions a maximum treatability, together with a maximum mechanical strength for a given weight.

Fifthly, the non-matured compositions exhibit superior qualities of coherence and adhesion. In other words, they do not flow, but remain plastic for long periods of time. Consequently, they are easily pumped when they are pulverised in the wet state and mixed beforehand, or when they are applied by the nozzle in a dry shotcrete mixture. In addition, they are easily worked when they are applied by the trowel, tamped by means of a rod, levelled and finished. In addition, the losses through rebound during pulverising in the wet or dry state are reduced to a large extent, thus economising on work and materials.

Sixthly, it is possible to transport the compositions in bulk from the mixing site to the application site without risk of premature hardening in transport mixers provided on the trucks transporting the concrete.

Seventhly, the finished articles exhibit high dimensional stability, high mechanical strength and good adherence. During the hardening, they undergo substantially less shrinkage than traditional concrete or mortar. In addition, they are more flexible and more robust and adhere better to the reinforcing metal with which they are used, as well as to the concrete and masonry surfaces to which they are applied. On ageing, they likewise exhibit a superior compressive strength.

Eighthly, the compositions described in the present application enable metallic reinforcement surfaces and metallic surfaces with which they are in contact to resist corrosion.

Ninthly, given that epoxy resins mature in alkaline media, the compositions containing inorganic cement and an epoxy resin of the present invention not only tolerate the incorporation of so-called "high alkali cements", but even utilise them to advantage, the epoxy resin apparently blocking or impeding the action of the alkali, and preventing an alkali-induced deterioration of the hardened cement article during its use. This permits, in fact, the advantageous application of high alkali cements, which the cement manufacturer is able to have available at a substantially reduced price and which it has not been possible to use in numerous construction applications to date.

Tenthly, the efficiency of the cement hydration process has increased, enabling the period for generating the internal temperature during the hydration, and for the hardening or setting of the composition, to be controlled.

In general, the constituents of the compositions of the present invention are as follows:

Table I

Bagging and caulking compositions

| | Parts by weight | |
|---|-----------------|-----------|
| | General | Preferred |
| Inorganic cement containing from 5 to 100% of activated pozzolana | 1 to 300 | 10 to 150 |
| Thermosetting epoxy resin and maturing agent for the latter | 1 to 200 | 3 to 100 |

Table II

Compositions for the construction industry

| | Parts by weight | |
|--|-----------------|-----------|
| | General | Preferred |
| Inorganic cement containing from 5 to 100% of activated pozzolana | 1 to 300 | 10 to 150 |
| Thermosetting epoxy resin and maturing agent for the latter | 1 to 200 | 3 to 100 |
| Concrete aggregate (for each part by weight of the combined weights of the inorganic cement and the epoxy resin) | 0.1 to 20 | 0.1 to 10 |

The inorganic cements used in the compositions of the present invention contain, in general, hydraulic cements wettable by water such as ordinary plaster cement, quick-setting and slow-setting plaster cements, cements with high alumina content (for example, "Lumnite" cement), "Portland" cement, and in particular activated pozzolana.

By definition (specification of the Engineering Corps of the United States Army for pozzolona intended to be used in concrete containing "Portland" cement CRD-C-262-63, of 1st March 1963), pozzolona is a siliceous or siliceous and aluminous material which has, in itself, little or no value as cement, but which, in a finely divided form and in the presence of humidity, reacts chemically with calcium hydroxide at ambient temperature to form

compounds having cement-type properties. Activated "pozzolana", which is the expression that is used in the present application, consists of pozzolana containing a certain quantity of calcium hydroxide or other hardening agent that is sufficient to confer cement-type properties on the pozzolana.

Both natural and manufactured pozzolonas can be used. As examples of natural pozzolonas, there can be mentioned certain of the infusorial earths; opaline flints and schists; volcanic tuffs and volcanic ashes or pumicites; "Celite" (an infusorial earth), and Monterey schist.

As examples of manufactured pozzolonas, there can be mentioned certain of the calcined schists and clays, and fly ashes, said latter being the finely divided residue of the combustion of crushed or powdered coal.

From the chemical point of view, a typical pozzolona has the following composition:

Table III

| | by weight % |
|---|----------------|
| Silicon dioxide (SiO_2), plus aluminium oxide (Al_2O_3), plus iron oxide (Fe_2O_3), minimum percentage | 70.0 |
| Magnesium oxide (MgO), maximum percentage | 5.0 |
| Sulfuric anhydride (SO_3) ₂ , maximum percentage | 4.0 |
| Loss on burning, maximum percentage | 10.0 |
| Moisture content, maximum percentage | 3.0 |
| Available alkalis, maximum percentage | 1.5 |

When the activated pozzolanas are included in the compositions of the present invention, as the whole or as part of their content of inorganic cement, they lend them consistency, confer on them greater flowability and treatability, improve their cohesion properties, increase their mechanical strength after ageing and confer on them the capacity to stick to vertical surfaces without becoming detached from them. In particular, they render the compositions inert with respect to glass fibres, which can consequently be incorporated in the aggregates or the reinforcing element, or be used there as such.

According to another important special feature of the invention, cements with high alkali content can be used with the epoxy resin in the preparation of certain of the cement compositions which will be described below.

The expression "cement with high alkali content" as used in the present application signifies a Portland cement containing from 0.6 to 2.5 wt % of alkaline salts of sodium and potassium, expressed as Na_2O , as determined by the process of the ASTM C 114-58T method.

When cements with high alkali content are used in the compositions described by the present application, construction products are also obtained that are useful, and that do not undergo, to a fatal extent, the destruction that normally occurs in concrete constructions made with cements with high alkali content. By an unknown mechanism, the epoxy resin, when it is used with a cement with high alkali content, prevents, to a substantial or even complete extent, the cracking in the form of minute fissures, crumbling and similar effects that habitually characterise the application of cements with a high alkali content. In addition, the alkaline medium supplied by the cement is favourable to the hardening of the epoxy resin.

Consequently, it is now possible to use said cements in construction applications in which they were not suitable to date. This is obviously of very great importance, given that they are available in large quantities, and the additional price for the manufacturer for the production of cements with low alkali content is from 1 franc to 2.50 francs per unit of 159 litres. A very substantial saving is therefore made.

The compositions of the invention can be sold and used as such in the form of bagging or caulking compounds (Table I), or in the form of compositions intended for the construction industry, containing a sizeable proportion of a concrete aggregate or a reinforcing material (Table II).

As example of the concrete aggregates or reinforcing materials that can be used with the inorganic cement and the epoxy resin, there can be mentioned sand, gravel, shattered rock, slag, volcanic ashes, splintered argillaceous rock, clay, splintered clay, perlite, vermiculite, pumice stone, volcanic rocks, wood putty, wood shavings, wood planings, sawdust, cork, emery, trap rock, glass beads, glass frit and pieces of phenol foam resin, polyester foam resin, and other foam resins.

It is even possible to use so-called "reactive" aggregates, as determined by the ASTM C 227-58T method, in the compositions described in the present application, which contain cements with high alkali content. In this case, the content in epoxy resin of the composition reduces significantly the harmful reaction that normally occurs between the alkali contained in the cement and the reactive aggregate.

In particular, it is possible to use glass fibres as reinforcing material or aggregate, given that in the presence of the pozzolona the glass fibres are not attacked by the cement.

Likewise, the cement is linked firmly to the glass fibres, which has been difficult or impossible to achieve to date. In this way a concrete reinforced by glass fibres is obtained which is not electrolysable and which exhibits a high resistance to shock and to vibrations.

Any one of the glass fibre products of the trade is suitable for said effect. Said products do not require any special treatment with the exception of a sub-division to the desired length, for example a length of between 12.5 and 50 mm, or even more, when a particularly high mechanical strength is desired. If it is desired, a cloth of woven glass fibres can be used as a construction base.

Given that any proportion of the glass fibres promotes the fact of conferring a mechanical strength on the product, the glass fibres can constitute from 0.1 to 100 wt % of the aggregate of the compositions containing cement and epoxy resin.

The whole of the aggregate can be used in the proportions currently used to prepare mixtures for various construction purposes, that is to say in "proportions intended for the construction industry". In general, from 0.1 to 20 parts by weight of aggregate are used for each part by weight of the whole component containing the cement and the epoxy resin of the mixtures.

The epoxy resins that constitute another main constituent of the compositions described in the present application comprise, in a general manner, thermosetting resinous substances whose molecular structure is characterised by the presence of reactive epoxy or ethoxyline groups serving as terminal points for the linear polymerisation. Said resins result, in general, from the copolymerisation of a monomer containing an epoxy group, or groups convertible into epoxy groups, with a monomer that is characterised by the presence of hydroxyl groups, such as a diphenol or polyphenol, or a dialcohol or a polyalcohol.

There may be mentioned, as examples of monomers supplying the epoxy group, epichlorohydrin, butadiene dioxide, diglycidyl ether, dichlorohydrin and 1,2-dichloro-3-hydroxy-propane.

As examples of monomers supplying hydroxyl groups, there may be mentioned monocyclic di- and tri-hydroxy phenols, including resorcinol, hydroquinone, pyrocatechol, saligenin and phloroglucinol; polyalcohols including ethylene glycol, 2,3-butane-diol, erythritol and

glycerol; and polyhydroxy phenols and polycyclic phenols including bisphenol A, bisphenol F, trihydroxy diphenyl dimethylmethane 4,4'-dihydroxy biphenyl, long chain bisphenols, dihydroxyl diphenyl sulfone and resins of the novalak type.

An example of an epoxy resin that is particularly well suited for the purposes of the present invention is the thermosetting resinous condensation product of epichlorohydrin and bisphenol A, the latter being the reaction product of phenol and acetone, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. Another example is the thermosetting resinous condensation product of epichlorohydrin and bisphenol F, $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. Another example again is the thermosetting resinous condensation product of epichlorohydrin and glycerol.

Epoxy resins of the above type are available from various sources in the trade and in various forms, in part according to their degree of polymerisation. They all possess the characteristic of condensing when they are treated by catalytic substances, or more correctly, by maturing agents of various categories.

In the first category, the maturing agents include the epoxy resin properly so-called, the bonding takes place between the reactive epoxy groups. In the second category, the compounds supplying aromatic or aliphatic hydroxyl groups constitute maturing agents. They can be present in the chain properly so-called of the resin, they can be formed by the opening of the epoxy groups during the maturing, or they can be introduced as phenolic hydroxyls in the form of phenol, bisphenol that have not reacted, etc..

In a third category, the maturing agents include aromatic and aliphatic primary, secondary or tertiary amines; amides; or various organic acids and acid anhydrides. They are used as maturing and retification agents.

Particularly applicable elements of said latter category are oxalic acid, phthalic anhydride, maleic anhydride, pyromellitic dianhydride, etc..

It is possible, in addition, to apply ethylenediamine, diethylene-triamine, triethylene-tetramine, tetraethylenepentamine, diethylamino-propylamine, metaphenylenediamine, piperidine, diamino-diphenylsulfone, menthenediamine, dicyandiamide, dodecenylsuccinic anhydride, hexahydrophthalic anhydride, chlorendic anhydride, and various urea, melamine, phenolic and polyamide resins with which the epoxy resins can be retified.

The compounds particularly attractive as maturing agents are condensation polymers of the polyamide type, i.e. of a dimerised or trimerised vegetable oil, of non-saturated fatty acids, and of alkyl or acrylic "Versamid" polyamines. Said products have molecular weights of up to 10 000, and melting points of up to 190 °C. Although they are classed as polyamides, they contain free amine groups which are used for the desired catalytic function.

The maturing agents are used in a variable quantity according to the quantity desired to bring about the desired degree of retification and of bonding or of hardening of the epoxy resin in a given setting time. It is conventionally desirable to use the stoichiometric quantity at least of the maturing agent. When a resin of epichlorohydrin and bisphenol A is matured with a "Versamid" polyamide, the ratio of the resin to the polyamide must lie between 1:2 and 2:1 parts by weight.

To apply the compositions of the invention, it is necessary to mix them with an aqueous liquid containing water, or an aqueous solution of an inorganic compound or of an appropriate organic liquid. The aqueous liquid plays three important roles. Firstly, it hydrates the inorganic cement by releasing heat and by ensuring the setting of the cement and the maturing of the resin. Secondly, it promotes the dispersion of the resin throughout the finished composition. Thirdly, it lubricates the mixture and confers on it the desired degree of treatability, of plasticity, coherence and resistance to separation. Said latter functions require a larger quantity of water than that which combines chemically with the cement. Thus, the quantity used can be characterised as being a quantity sufficient to hydrate the cement, lubricate the composition and disperse the epoxy resin.

In a typical composition, the water of hydration is the quantity defined by "U.S.A. Portland Cement Association" as being the quantity required to hydrate fully the particular cement used. In addition, it is necessary to use an additional quantity of water in order to disperse the resin and lubricate the mixture. The total quantity of used water contained in a typical mixture thus lies between 24.99 and 99.96 litres to 100 kg of cement.

Although the aqueous liquid is able to disperse the resin by dissolving it first of all and then serving as a medium for transporting it throughout the structure of the composition, it normally plays this role by emulsifying the resin. Consequently, it is conventionally desirable to incorporate in the system of the resin and the maturing agent an effective proportion of an appropriate emulsifying agent. It is possible to use a great diversity of traditional emulsifying

agents for this purpose, using them with or without anti-foam agent, according to the requirements, in order to provide an emulsion having the desired properties.

As special dispersion agents, which also serve as gelling agents for the cement, it is possible to incorporate a large proportion of protein glue or gelatine, polyvinyl alcohol, methyl cellulose, or carboxymethyl cellulose.

As used in the present application, the expression "protein glue or gelatine" is intended to encompass the various organic protein colloids. in particular those derived from animal sources such as skin, blood, bones and fish waste.

By "polyvinyl alcohol" is meant the polymeric product having the general formula $(CH_2CHOH)_n$, the product being able to be either partially acetylated, for example acetylated in a range of 2 to 30%, or completed hydrolysed.

By "methyl cellulose" is meant commercial methylcellulose soluble in water.

The dispersion or gelling agent can be added at one of the various stages of the preparation of the compositions. Thus, it can be added during the crushing of the cement clinker, which crushing disperses it uniformly throughout the cement. According to a variant, it can be mixed with the cement or the aggregate in the dry state, or it can be stirred into the maturing agent, or be dissolved in the water prior to intermixing said respective components with the other constituents of the composition.

When it is used, the dispersion agent performs an air entraining function, reinforcing the air entraining properties of the epoxy resin. This is of great importance in the preparation of compositions having a high air content, for example up to 60 vol. % of air in the form of small individual bubbles.

In addition, the emulsifying agent allows the compositions to flow more easily and confers on them a higher tensile and compressive strength. It is thought that this is due to the creation by the epoxy resin and by the agent of a physical envelope which surrounds each individual air bubble. This leads to the production of a more robust article than that obtained when the product contains simply the voids that are characteristic of a classic air-blown concrete mixture.

In the course of their use as gelling agents, the polyvinyl alcohol and the methyl cellulose and other substances augment the consistency of the concrete in the non-hardened state and augment the coherence and the mechanical strength of the hardened concrete.

Thus, a particular mixture formula typical of the composition described in the present application is as follows:

| | Parts by weight |
|--|-----------------|
| Portland cement in the non-hardened state | 1 |
| Pozzolona | 0.5 to 1 |
| Concrete aggregate | 1 to 8 |
| Thermosetting resinous condensation product of epichlorohydrin and bisphenol A, and its maturing agent | 0.002 to 27 |
| Water | 0.25 to 1 |

A typical composition in which glass fibres are used as a component is the following:

| | Parts by weight |
|--|-----------------|
| Portland cement in the non-hardened state | 1 |
| Pozzolona | 0.5 to 1 |
| Glass fibres | 0.1 to 20 |
| Thermosetting resinous condensation product of epichlorohydrin and bisphenol A, and its maturing agent | 0.002 to 27 |
| Water | 0.25 to 1 |

A typical composition of the invention, in which an emulsifying agent is used, is the following:

| | Parts by weight |
|--|-----------------|
| Portland cement in the non-hardened state | 1 |
| Concrete aggregate | 1 to 8 |
| Thermosetting resinous condensation product of epichlorohydrin and bisphenol A, and its maturing agent | 0.002 to 27 |
| Animal glue, gelatine, polyvinyl alcohol or methyl cellulose | 0.001 to 0.200 |
| Water | 0.25 to 1 |

Although recourse can be had to various mixing processes to prepare the compositions of the invention, a generally appropriate mixing process is as follows: firstly, the emulsifying agent is mixed with the maturing agent or with the epoxy resin. The maturing agent is then mixed, with or without emulsifying agent, with the epoxy resin, until the mixture starts to heat up. This may require from one to ten minutes. The emulsifying water is then added, upon which an interaction between the resin and the maturing agent is prevented. The mixing is continued rapidly until an emulsion forms which contains air in the form of small uniform bubbles.

The activated mixture thus obtained of epoxy resin, water, maturing agent and emulsifying agent is then added to the concrete mixture containing the cement, the aggregate and the additional water added in a quantity sufficient to lubricate the mixture and hydrate the cement. Said mixture can be mixed in classical mixers for concrete and mortar at the operating site or in classical mixers conveyed by concrete transport trucks.

As soon as the emulsion of the resin has been intimately mixed with the cement mixture, the aerated composition thus obtained can be applied by the chosen method. Thus, it can be applied by pouring it into moulds or into a mass of concrete. It can also be used to make a concrete pipe by centrifuging, casting or spraying some concrete, or by spraying or centrifuging some mortar.

In addition, it can be applied in the form of a coating or a rendering to a metal pipe by centrifuging, casting or spraying a mixture of the concrete type to the inside or the outside of the pipe or by centrifuging or spraying a mixture of the mortar type to the inside and/or spraying a rendering of the mortar type to the outside of the pipe.

In order to pump and spray a previously mixed concrete or mortar, either by the wet process or by the shotcrete method using a dry mixture, the mixtures can be injected into the nozzle instead of the mixing water or with the latter.

The compositions can also be used to make pillars of concrete, wood or steel, using a mould casting method, application by spray gun, or a spraying process based either on a method for applying a previous mixture in the wet state or on a shotcrete method employing a dry mixture.

They can also be used for renovating a coating on pillars of steel, wood or concrete, by spray gun or by spraying wet mixtures mixed beforehand or shotcrete mixtures mixed in the dry state.

Particular applications include their use as renderings by means of traditional grout, mortar, plaster and concrete pumps, and also with shotcrete guns for dry mixtures, for fireproofing wood, plywood or steel surfaces. They can also be used to coat industrial containers, dams and feeding channels of concrete, concrete pillars and pipes, metal pipes, floors and walls, interiors of railway wagons, exteriors of buildings, surfaces of runways and bridges of aircraft carriers or other ships. They are also particularly well suited to the coating of tanks and containers to be used for the storage of chemical products, which otherwise undergo severe corrosion.

The coat can be applied to a depth proportionate to the final application envisaged. Said thickness can lie between a fraction of a centimetre and 30 or 45 cm. Because of its stability, an astonishingly thin coating can in general be used, which leads to a reduction in weight and a saving on the material used.

After the application, the constituents of the composition react in the manner described above to ensure its setting at a controlled, uniform rate. Thus, the exothermic hydration of the inorganic cement provides a slow release of heat which promotes the hardening of the epoxy resin. However, the water content of the composition slows down the hardening rate of the resin to an extent such that the hardening takes place uniformly, permitting the application of the coating over a long, convenient period of time and to the desired depth. Likewise, the period of storage of the spraying mixture is prolonged to several hours, facilitating its application still further. Consequently, uniform coatings and castings are obtained that have high mechanical strength and high cohesion, as the following examples illustrate:

Example 1

This example describes the preparation and the application of the inorganic cement compositions described in the present application, which contain some epoxy resin, some pozzolona and some glass fibres.

The following mixtures are prepared:

(See table in column opposite)¹

¹ Translator's Note: See next page for this table.

The above ingredients are mixed to form a slurry. The glass fibres are added. Water is added in order to obtain a workable mixture.

Bricks are prepared from the mixtures above. The bricks are subjected at the end of two months to compressive strength tests according to an ASTM method, and the following are obtained:

| | Grams |
|--|-------|
| <i>Reference mixture:</i> | |
| Cement (all of the alkalis as $\text{Na}_2\text{O} = 0.54\%$) | 1 700 |
| Water | 565 |
| Glass fibres (12.5 mm) | 40 |
| <i>Test mixture:</i> | |
| Epoxy resin (Shell 828) mixed | 89 |
| Catalyst (Versamid 125) beforehand | 97 |
| Pozzolana (Ventura Schist) | 217 |
| Cement (all of the alkalis as $\text{Na}_2\text{O} = 0.54\%$) | 900 |
| Glass fibres (12.5 mm) | 40 |
| Polyvinyl alcohol | 4.7 |

Reference mixture (cement-glass fibres) 26 kg/cm²

Test mixture (cement-glass fibres-epoxy resin51.8 kg/cm²

Example 2

This example illustrates the application of a Portland cement with high alkali content to the compositions described in the present application.

The cement used has a content of alkaline salts of sodium and potassium of 14 wt %, calculated as Na_2O . It is incorporated in the following composition:

| | Parts by weight | |
|---|------------------|-----------|
| | Test composition | Reference |
| Cement | 1 820 | 1 820 |
| Aggregate of crushed Pyrex glass | 5 450 | 5 450 |
| <i>Mixture A:</i> | | |
| Water | 1 000 | 1 000 |
| Protein glue | 18 | |
| <i>Mixture B:</i> | | |
| Epoxy resin (epichlorohydrin-bisphenol A) | 73 | |
| Polyamide as maturing agent (Versamid) | 44 | |

The cement and the crushed glass aggregate are first of all mixed intimately in a mortar mixer. Mixture A is then prepared by dissolving the glue in hot water, adding the maturing agent and stirring.

Mixture B is prepared by mixing the epoxy resin intimately with the maturing agent.

Mixtures A and B are added to the mixed mixture of cement and aggregate, and the product thus obtained is stirred vigorously. It is then cast in the form of bars which are matured for twenty-four hours.

A reference mixture having the identical composition is also prepared. The components of the reference mixture are mixed intimately, and the mixture thus obtained is cast in the form of bars which are also matured for twenty-four hours.

The two samples are then tested according to the activated aggregate test according to ASTM standard C-227-58T. To perform this test, the length of the bar is measured after maturing for a day, and again after maturing for two weeks, and the increase in length is recorded. In the case of the composition of the invention, the increase is 0.00911 cm/cm. In the case of the reference, the increase is 0.01675 cm/cm, which corresponds to 84% more than in the case of the composition of the invention.

Example 3

This example illustrates the advantageous effect of the incorporation of pozzolona with a Portland cement with high alkali content in the compositions of the invention.

The steps of the process of Example 2 are repeated, except that 454 g (25%) of pozzolona is incorporated in the mixture.

The mixture thus obtained is cast in the form of bars which are then subjected to the activated aggregate test described above. In this case, the expansion of the test bars is only 0.00765 cm/cm. In comparison with the reference of Example 2, an increase of 100% in the expansion of the reference specimen (free of epoxy resin and pozzolona) compared with the test specimen (containing epoxy resin and pozzolona) is noted.

Example 4

This example illustrates the application of an epoxy resin of epichlorohydrin and glycerol which is used with some pozzolona and some Portland cement in the compositions described in the present application.

The following composition is used:

| | kg |
|---|----|
| Epoxy resin (epichlorohydrin-glycerol) and a polyamide as maturing agent (Versamid) | 9 |
| Portland cement | 9 |
| Sand aggregate | 29 |
| Pozzolona | 1 |

The above substances are mixed, and the mixture thus obtained is either cast in moulds or sprayed onto vertical construction surfaces. In each case, it is noted that the hardened product is uniform, tenacious and resistant from the chemical point of view, and that in the case of the sprayed applications it adheres firmly to the base coat.

Example 5

This example describes the compositions of the invention containing some Portland cement, some pozzolona, some epoxy resin and an animal glue.

The following composition of a mortar mixture is used:

(See table in column opposite)²

The cement contains 72% of clinker of type 1 "with high alkali content", 3% of gypsum, 24% of pozzolona and 1% of a glue derived from an animal skin, all of said components being crushed together.

First of all the pozzolona is mixed with the epoxy resin in a mixer of the plaster type. The mixture of pozzolona and epoxy resin is then mixed with the maturing agent, the latter being used in a quantity slightly higher than a third of the weight of the epoxy resin.

² This is the table on the next page of the translation. - Translator

| | kg |
|---|----|
| Epoxy resin (epichlorohydrin-bisphenol A) and a maturing agent (Versamid) | 9 |
| Portland cement | 9 |
| Sand aggregate | 29 |
| Pozzolona | 1 |

4.5 kg of water is then mixed into the system containing the resin, the pozzolona and the maturing agent. Sufficient water is added to the dry system containing the cement and the aggregate to allow it to be worked and to hydrate the cement. The two systems are then mixed in a plaster mixer.

The steps of the above process are repeated in two additional runs, the ingredients being mixed together as desired in order to form a total of three compositions having the respective ratios of the epoxy resin to the cement of 1:1, 2:1 and 4:1.

Said three compositions are applied as coating to a traditional concrete pipe which is then cut into arched segments the ends of which are blocked in order to form basins into which 10% sulphuric acid is poured. A non-lined test segment is used as reference. At the end of five weeks, the specimens are observed for evidence of corrosion. The reference specimen is heavily scaled and corroded. The specimens coated with epoxy resin and cement are relatively unaffected, except in localised areas where flaws in the coating have allowed the sulphuric acid to penetrate to the traditional concrete base beneath.

During the above processes, the specimens were observed visually in order to determine their shrinkage. A shrinkage of the reference specimen in traditional concrete was observed. No visible shrinkage occurred in the specimens containing the epoxy resin and the cement.

Example 6

This example illustrates a composition of the invention which is particularly useful as a concrete mixture and its application for the manufacture of a concrete pipe cast by centrifuging.

The composition used is as follows:

(See table on p. 9)³

Mixture A is prepared in a traditional concrete mixer.

Mixture B is prepared in emulsion form, and it is combined with mixture A in the mixer.

The composition thus obtained is then cast by centrifuging in the form of a pipe containing a mixture of epoxy resin and concrete, which is hardened in a steam chamber for twenty-four hours and is removed in order to dry it. At the end of three days, samples are taken, which are subjected to the compressive strength test according to the ASTM method. The mean compressive strength of the specimens is more than 350 kg/cm². In addition, the pipe is characterised by the same resistance to acids as the specimens of pipes of Example 5 prepared from a coating composition or a mortar mixture.

| | kg |
|---|--------|
| <i>Mixture A:</i> | |
| Portland cement containing 20 wt % of pozzolona | 564 |
| Sand | 1 133 |
| Gravel | 1 950 |
| Water | 277 |
| <i>Mixture B:</i> | |
| Epoxy resin (epichlorohydrin-bisphenol A) | 176.80 |
| Polyamide, maturing agent | 91.2 |
| Water | 192 |

Example 7

This example illustrates the protective action of the epoxy resin and the pozzolona in preventing chemical attack of the cement on the glass fibres used as cement aggregate.

There are prepared, following the process described in Example 1, reference specimens containing some Portland cement and a glass fibre aggregate and test specimens containing some Portland cement, a glass fibre aggregate, some epoxy resin and some pozzolona. After allowing the specimens to mature, they are tested for their bending strength using the ASTM D790-59T method.

Likewise, in order to check the deterioration of the fibres composing the cement, a certain quantity of the fibres were removed from the specimens and were treated by means of a 0.1%

³ See the table below. - Translator

solution of "Rhodamine B" in methanol, in order to accentuate any vacuum caused by corrosion that could exist on the surface of the fibres due to an attack by an alkali. The fibres were then observed under the microscope.

| Specimen | Bending strength | Displacement distance of the load prior to rupture | Attack of the glass |
|---|------------------------------|--|----------------------------------|
| Reference specimen no. 1 (cement with low alkali content, 0.54% of Na ₂ O | kg/cm ² 53.935 | microns 150 | Considerable, no glass was found |
| Test specimen no. 1 (cement with low alkali content, 0.54% of Na ₂ O | 83.923 | 850 | Zero |
| Reference specimen no. 2 (cement with high alkali content, 1.13% of Na ₂ O | 38.367 | 425 | Considerable, no glass was found |
| Test specimen no. 2 (cement with high alkali content, 1.13% of Na ₂ O | 83.748 | 1 650 | Zero |

Example 8

This example illustrates the composition of the invention containing some polyvinyl alcohol as gelling agent.

A mixture containing some polyvinyl alcohol, some epoxy resin, some "Versamid" as catalyst, some pozzolona (calcined bituminous Ventura schist, "Pozzolona airox"), some cement and some water is used. The mixture of the epoxy resin is as follows:

| Resin mixture | kg |
|-------------------------|-------|
| Epoxy resin. | 180.0 |
| Water | 438.0 |
| Pozzolona | 252.0 |
| Polyvinyl alcohol | 5.4 |

The mixture of resin with the Portland cement is used with mixture ratios of the cement with the resin of 8:1 to 16:1.

The advantages of the incorporation of the polyvinyl alcohol in the above mixtures, as they are observed on examining the test specimens, consist in the fact that in addition to improving

the properties of resistance to sagging and mechanical strength, the alcohol behaves like a protective colloid, and confers on the cement mixture the capacity to tolerate sizeable concentrations of electrolytes, in particular acids. It improves the emulsifying properties in both acid and alkaline media. In addition, it improves the properties of cohesion and gelling of the mixtures.

Thus, it is seen that by means of the present invention the applicant provides a composition containing a cement and an epoxy resin which has great mechanical strength, which is uniform and which can be used in a large number of fields and in a wide variety of industrial installations. Since it can be used in the form of an emulsion, it is self-lubricating and flows easily in the flexible tubes and the guns with which it can be applied, without abrasive action.

After its application, it can be treated with the trowel in order to obtain a smooth surface. Because of its mechanical strength, it can be used in relatively thin layers, which reduces the price considerably. Because of its unconventional adherence to base layers, it is unnecessary to surround these materials with metal wires or concrete reinforcing materials, which thus allows additional savings to be made. In addition, its service life is very long, given that it is resistant to chemical products, to solvents, to oil and fat, to atmospheric agents and to sea-water.

In addition, the composition can be adapted in order to be used with glass fibre aggregates in order to form strong reinforced products in which the glass fibres are not attacked by the cement of the composition, but remain permanently in the form of a durable and robust reinforcing constituent.

Abstract

Inorganic cement composition, characterised by the following points separately or in combination:

1. It comprises an inorganic cement, a pozzolona, a thermosetting epoxy resin and a maturing agent for said resin;
2. It contains from 1 to 300 parts by weight of inorganic cement, containing from 5 to 100 wt % of pozzolona, from 1 to 200 parts by weight of a thermosetting epoxy resin and of a maturing agent for the latter;

3. The inorganic cement is used in a proportion of between 10 and 150 parts by weight and the epoxy resin and the maturing agent are used in a combined quantity of between 3 and 100 parts by weight;
4. The inorganic cement not containing pozzolona is Portland cement;
5. The inorganic cement not containing pozzolona is a gypsum cement;
6. The pozzolona of the inorganic cement is an infusorial earth, or a Monterey schist;
7. The cement not containing pozzolona is a cement with high alkali content exhibiting an alkali content of between 0.6 and 2.5 wt %, expressed as Na_2O ;
8. The epoxy resin is a resinous condensation product of epichlorohydrin and glycerol or of epichlorohydrin and dimethyl-di-para-hydroxy-phenyl methane;
9. Said composition contains from 0.1 to 30%, compared with the weight of the cement, of at least one gelling agent comprising an animal glue, gelatine, methyl cellulose, carboxymethyl cellulose and polyvinyl alcohol;
10. It contains from 0.1 to 20 parts by weight, for each part by weight of the combined weights of the inorganic cement and the epoxy resin, plus the maturing agent, of a concrete aggregate;
11. It contains from 0.1 to 20 parts by weight of glass fibres, for each part by weight of the combined weights of the inorganic cement and the epoxy resin, plus the maturing agent;
12. It contains from 0.1 to 10 parts by weight of concrete aggregate for each part by weight of the combined weights of the inorganic cement and the epoxy resin, plus the maturing agent;
13. The concrete aggregate is composed of glass fibres.

James Howard Donnelly

By proxy:

SIMONNOT & RINUY